

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Mai 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/046328 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/04**,
25/30, 47/24 // (A01N 47/24, 25/04, 25:30)

GOEDEL, Werner A. [DE/DE]; Waidstr. 37, 89081 Ulm
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/011797

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Oktober 2004 (19.10.2004)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10351004.4 30. Oktober 2003 (30.10.2003) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KOLTZEN-
BURG, Sebastian** [DE/DE]; Pommernstrasse 7, 67125
Dannstadt-Schauernheim (DE). **LEHMANN, Stephan**
[DE/DE]; Sömmerringstr. 11, 55118 Mainz (DE).
STEINMETZ, Bernhard [DE/DE]; Klingenweg 5,
97535 Rütchenhausen (DE). **SCHROF, Wolfgang**
[DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen
(DE). **HADELER, Joachim** [DE/DE]; Wormser Str.51,
67227 Frankenthal (DE). **MAYER, Winfried** [DE/DE];
Weedestr. 26 a, 55270 Bubenheim (DE). **BRATZ,
Matthias** [DE/DE]; Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** NANOPARTICULATE ACTIVE SUBSTANCE FORMULATIONS

(54) **Bezeichnung:** NANOPARTIKULÄRE WIRKSTOFFFORMULIERUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to nanoparticulate formulations containing at least one active substance or substance with a specific action and at least one statistical radical copolymer. The copolymers are composed of monomers that carry sulphonic acid groups and additional olefinically unsaturated compounds. The formulations can be dispersed in nanoparticulate form in an aqueous medium. The invention also relates to methods for producing the solid and liquid formulations and to the use of the latter.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind nanopartikuläre Formulierungen, die mindestens einen Wirk- oder Effektivstoff und mindestens ein statistisches radikalisiertes Copolymer enthalten. Die Copolymere sind aufgebaut aus sulfonsäuregruppentragenden Monomeren und weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die Formulierungen sind in wässrigem Medium nanopartikulär dispergierbar. Die Erfindung umfasst des weiteren Verfahren zur Herstellung der festen und flüssigen Formulierungen sowie deren Verwendung.



WO 2005/046328 A1

Nanopartikuläre Wirkstoffformulierungen

Beschreibung

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wirkstoffformulierungen, die neben mindestens einem Wirkstoff mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer, das als Monomerbausteine mindestens eine olefinisch ungesättigte Sulfonsäure i oder ein Salz davon oder eine Mischung aus Säure und Salz, mindestens ein alkyl-, aryl-, alkylaryl-, arylalkyl-, aryloxyalkyl-, alkoxyaryl- oder hydroxyalkylsubstituiertes (Meth)acrylat oder
- 10 (Meth)acrylamid ii und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.
- Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffformulierungen, Dispersionen, die durch Redispergieren dieser Wirkstoffformulierungen in wässrigen Systemen hergestellt werden sowie die Verwendung dieser Wirkstoffformulierungen.
- 15 Viele Wirkstoffe werden idealerweise in Form von wässrigen Systemen bereitgestellt. Dies erschwert naturgemäß eine effektive Anwendung von in Wasser nicht oder nur wenig löslichen Wirkstoffen, da die Bioverfügbarkeit und damit die biologische Aktivität gering sind. Viele Wirkstoffe, vor allem im Agro- und Pharmabereich sind von hydrophober Natur und unterliegen deshalb dem genannten Anwendungsproblem.
- 20 Es ist bekannt, dass Löslichkeit, Dispergierbarkeit und Bioverfügbarkeit von Wirkstoffpartikeln durch Vergrößerung der Partikeloberfläche, das heisst durch Verkleinerung der Partikelgröße bei gleicher Gesamtmenge erhöht werden kann. Beispielsweise ist die Penetration biologischer Membranen bei kleinerer Partikelgröße vereinfacht.
- 25 Das bedeutet gleichzeitig, dass gegenüber der Anwendung des Wirkstoffes in Form größerer Partikel die benötigten Wirkstoffmengen bei Verwendung von Partikeln im Größenbereich von einem Mikrometer und weniger zur Erzielung des gleichen Effektes kleiner sind.
- 30 Zur Stabilisierung von nanopartikulären Systemen werden häufig oberflächenaktive Substanzen eingesetzt, die Kristallwachstum und Agglomeration inhibieren. Typische Stabilisatoren sind niedermolekulare Tenside oder Oligomere, die zur Mizellenbildung führen. Nachteilig ist der oftmals niedrige Wirkstoffgehalt derartiger Mizellen. Aber auch höhermolekulare Hilfsmittel wie beispielsweise Kolloide, amphiphile Polyme-
- 35 re und Verdicker geben die Möglichkeit, Wirkstoffteilchen in kleiner Dimension zu stabilisieren.
- Während die zuvor genannten Schutzkolloide die Partikel dadurch gegen Agglomeration stabilisieren, dass sie die Oberfläche bedecken und zu repulsiver elektrostatischer und/oder sterischer Wechselwirkung zwischen den Partikeln führen, stabilisieren Verdicker kinetisch durch Herabsetzung der Diffusion und damit der Kollisionsrate zwischen den Teilchen.
- 40

WO 97/13503 offenbart eine Methode zur Herstellung von Nanopartikeln, bei der ein Agens und eine Matrix in Lösung zusammengebracht werden um dann in einem Sprühtrocknungsschritt als Nanokompositpulver, welches in wässrigem Milieu re-dispergiert werden kann, dargestellt zu werden. Die derart erzeugten Nanopartikel sind
5 kleiner als 5000 nm, besonders bevorzugt kleiner als 250 nm. Als mögliche Anwendungen werden neben therapeutischen und diagnostischen Mitteln unter anderem auch Pestizide genannt.

Als Matrixmaterialien sind Kohlenhydrate, Proteine, anorganische Salze, Harze oder Lipide genannt, wobei als Harze Gelatine, Stärke, Polyvinylpyrrolidon, Arabinogalactan,
10 Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyethylen, Polymethacrylate, Polyamid, Poly-(Ethylen-co-vinylacetat) und Schellack, als Kohlenhydrate Cellulosen genannt werden. Zur Redispergierung ist es erforderlich, weitere Komponenten wie Stabilisatoren und Surfactants hinzuzufügen.

15 EP-A 0 275 796 offenbart ein Verfahren zur Herstellung kolloidal dispergierbarer Systeme durch die Bildung von sphärischen Nanopartikeln. Das Verfahren umfasst das Lösen einer ersten Komponente A in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wobei optional oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden, und das Bereitstellen eines zweiten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, wobei das zweite Lösungsmittel
20 oder das Lösungsmittelgemisch die Komponente A nicht löst. Dabei werden dem zweiten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch optional oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden und das zweite Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch ist in jedem verhältnis mit dem Lösungsmittel/Lösungsmittelgemisch der Komponente A mischbar. Beim Mischen der Lösung der Komponente mit dem zweiten Lösungsmit-
25 tel/Lösungsmittelgemisch in einer Mischkammer mit Kontrolle der Vermischung und Verweilzeit (Mikronisierung) werden Nanopartikel gebildet, die kleiner als 500 nm sind. Als mögliche Komponenten A werden Polymere, Fette, Fettsäureester, biologisch aktive Substanzen, Pigmente, Schmiermittel oder Farbmittel genannt.

30 WO 98/16105 offenbart feste Pflanzenschutzmittel, bestehend im Wesentlichen aus einem oder mehreren überwiegend amorphen, an sich festen Pflanzenschutzwirkstoffen mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 500 mg/l bei 25°C und einer die Wirkstoffe umgebenden Hüllschicht. Die Herstellung des Mittels erfolgt so, dass man eine flüssige Formulierung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs mit einer flüssigen Formulierung
35 eines Hüllmaterials mischt und den derart umhüllten Pflanzenschutzwirkstoff trocknet. Bevorzugte Lösungsmittel sind flüchtige, mit Wasser mischbare Solventien. Die getrockneten Nanopartikel lassen sich in wässrigen Medien redispergieren, die Teilchengrößen betragen 0,1 bis 0,8 Mikrometer. Als Hüllschichtmaterialien eignen sich grenzflächen- oder oberflächenaktive polymere Kolloide oder oligomere, amphiphile Verbindungen oder Mischungen daraus. Vorzugsweise werden Biopolymere und modifizierte
40 Biopolymere eingesetzt. Weiterhin geeignet sind synthetische anionische und neutrale Polymere beispielsweise wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylsäure.

WO 03/039249 bezieht sich auf eine feste Pflanzenschutzformulierung aus einem Pflanzenschutzmittel und einem statistisch radikalischen Copolymer, das mindestens ein hydrophiles und ein hydrophobes Monomer als polymerisierte Einheiten und optional weitere Additive enthält. In der beschriebenen wässrigen Dispersion befinden sich mindestens 50% der dispergierten Partikel in einem röntgenamorphen Zustand. Als hydrophile Monomere werden prokationische stickstoffhaltige Verbindungen wie vinylsubstituierte Pyridine oder aminoalkylsubstituierte (Meth)acrylamide eingesetzt.

- 10 EP-A 0 875 143 offenbart Pestizid-Zusammensetzungen mit 0,01 bis 40 Gew.-% Polymeranteil, in denen mindestens eine der Komponenten ein Polymer ist, das die Kristallisation des Pestizid-Wirkstoffes der Zusammensetzung erniedrigt.
- Die Polymere können lipophilen oder sowohl lipo- als auch hydrophilen Charakter haben. Der hydrophile Charakter wird durch Monomereinheiten bestimmt, die ausgewählt sind substituierten Alkylestern, Alkylthioestern und Mono- oder Dialkylamiden monoethylenisch ungesättigter Monomere wie Acryl-, Methacryl-, Fumar-, Malein- und Itaconsäuren, substituierten oder unsubstituierten Vinylestern von C₁-C₄-Carboxylaten, cyclischen Estern, Amiden und Heterozyklen und vinylsubstituierten Aminen.
- Der lipophile Charakter wird den Polymeren durch ethylenisch ungesättigte Monomere wie langkettigen Alkylestern und mono- oder disubstituierten Alkylamiden der Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, durch α -Olefine oder Vinylalkoholester, Vinylhalogenide, Vinylnitrile und Vinylcarboxylate verliehen.

WO 02/082900 beschreibt wässrige Suspensionen von Nanopartikeln. Die Nanopartikel sind aus einer amphiphilen Verbindung mit mindestens einer hydrophoben und mindestens einer hydrophilen Einheit und mindestens 50 Gewichtsprozent einer organischen, wasserunlöslichen agrochemischen Substanz auf 100 Teile der amphiphilen Verbindung aufgebaut. Als Phasenvermittler werden amphiphile Diblockcopolymere offenbart.

30 DE-A 10151392 beschreibt pulverförmige Wirkstoffformulierungen, die aus einem biologischen Wirkstoff, einem Dispergiermittel, Polyvinylalkohol sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen bestehen. Dabei werden der Wirkstoff und das Dispergiermittel in wässriger Phase suspendiert und bis zur Schmelze erwärmt, es bildet sich eine Emulsion.

35 Diese Emulsion wird mit einem Strahldispergator homogenisiert und dann schnell bis zur Erstarrung der dispergierten Schmelze abgekühlt. Die feinteilige Dispersion wird danach mit wässriger Polyvinylalkohollösung versetzt, wodurch sich ein die Dispersionspartikel umschließender Film von Polyvinylalkohol bildet.

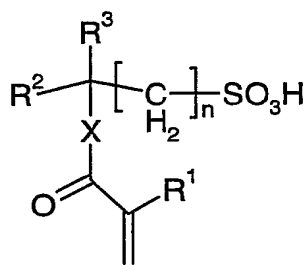
40 EP-A 0875 142 offenbart Dispersionen von Pflanzenschutzwirkstoffen in landwirtschaftlichen Ölen und eine Methode zur Herstellung dieser Dispersionen. Die Größe der dispergierten Partikel liegt zwischen 0,5 und 10 Mikrometern. Die Polymere, die zur

Dispergierung der Wirkstoffe eingesetzt werden, bestehen zu 2.5 bis 35 Gew.-% aus polaren Monomeren. Als polare Monomere werden Hydroxy-, Carbonsäure- und Stickstoffgruppen tragende Monomere verwendet. Bevorzugte Monomere sind langkettige (Meth)Acrylate und als polares Monomer Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPMA).

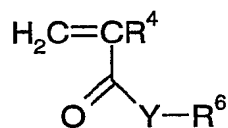
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Möglichkeiten zur Formulierung von Wirkstoffen, insbesondere zur Nanodispergierung von an sich schwer wasserlöslichen Wirkstoffen in wässrigem Milieu bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Wirkstoffformulierungen, enthaltend

- a. mindestens einen Wirkstoff,
- b. mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer, enthaltend als Monomere mindestens eine olefinisch ungesättigte Sulfonsäure der Formel I



wobei X Sauerstoff oder NR⁵, R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeuten, n einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann und R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₆-Alkyl, R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminominoalkyl, Alkylarylaminominoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten und die olefinische ungesättigte Sulfonsäure in Säure- oder Salzform oder als Mischung von Säure- und Salzform vorliegen kann, mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer der Formel II



wobei Y Sauerstoff oder NR⁵, R⁴ Wasserstoff oder Methyl, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminominoalkyl, Alkylarylaminominoaryl bedeuten, optional weitere Monomere sowie

- c. gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Salze der Sulfonsäure der Formel I sind bevorzugt Alkali- oder Ammoniumsalze.

Als Alkylreste allein oder in den genannten Kombinationen kommen C₁ bis C₂₀-Alkyl in Betracht. Insbesondere seien genannt C₁- bis C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-Methylpropyl und 1-Ethyl-2-Methylpropyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl-, Cetyl, Heptadecyl, Stearyl.

Unter Arylresten werden ein oder mehrkernige, gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasserstoffreste verstanden. Beispielsweise seien Phenyl, Naphthyl oder durch Halogen wie Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl genannt.

Alkoxy steht für einen Alkylrest, der über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist.

Aryloxy steht für einen Arylrest, der über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist.

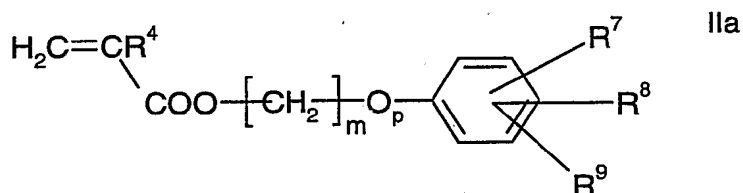
Als weitere Monomere können beispielsweise vinylaromatische Monomere wie Styrol und Styrolerivate wie α -Methylstyrol, Vinyltoluol, ortho-, meta- und para-Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Vinylnaphthalin, Vinylxylo sowie die entsprechenden halogenierten vinylaromatischen Monomere, nitro-, alkoxy-, haloalkyl-, carbalkoxy-, carboxy-, amino- und alkylaminogruppen tragende vinylaromatischen Monomere, α -Olefine wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, Isobuten, langkettige (C₁₀ - C₂₀) Alkyl- α -Olefine, Diene wie Butadien und Isopren, Vinylalkoholester wie Vinylacetat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenbromid, Vinylnitril, Vinylcarboxylate, 1-Vinylamide wie 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylpiperidon, 1-Vinylcaprolactam, 1-Vinylformamid, 1-Vinylacetamid oder 1-Methyl-1-vinylacetamid, N-Vinylimidazol, C₁- bis C₂₄-Alkylester und ein- und zweifach substituierte und unsubstituierte C₁- bis C₂₄-Alkylamide von monoethylenisch ungesättigten Monomeren wie Acryl-, Methacryl-, Fumar-, Malein-, und Itaconsäuren, Vinylsulfonsäure, Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, ungesättigte Aldehyde wie Acrolein, ungesättigte Ether wie 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether, 1,4-Cyclohexandimethanolmonovinylether, Butandioldivinylether, Butandiolmonovinylether, Cyclohexylvinylether, Diethylenglykoldivinylether, Ethylenglykolmonovinylether, Ethylvinylether, Methylvinylether, n-Butylvinylether, Octadecylvinylether, Triethylenglykolvinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinyl-(2-ethylhexyl)ether, Vinylpropylether, Vinylisopropylether, Vinyldodecylether, Vi-

- nyl-tert-butylether, Xexadioldivinylether, Hexadiolmonovinylether, Diethyleneglykolmonovinylether, Diethylaminoethylvinylether, Polytetrahydrofuran-290-divinylether, Tetraethyleneglykoldivinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Ethyleneglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether enthalten sein.

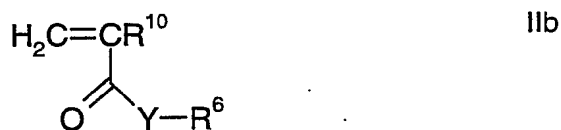
- Unter einem mit „radikalisch“ bezeichneten Polymer wird ein durch radikalische Polymerisation hergestelltes Polymer verstanden.
- Unter einem mit „statistisch“ bezeichneten Copolymer wird ein Copolymer verstanden bei dem die Monomersequenz durch die Copolymerisationsparameter der Monomere bestimmt wird. Entsprechendes gilt auch für Copolymere bestehend aus mehr als zwei Monomerarten.
- Diese Art von Polymeren wird auch als random-Copolymere bezeichnet.

- Die Sulfonsäuren der Formel I können in Säure- oder Salzform oder als Mischung von Säure- und Salzform vorliegen. Stellvertretend für alle diese Formen wird der Begriff „Sulfonsäure“ verwendet.
- Salze der Sulfonsäure sind Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze oder Ammoniumsalze.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße statistische radikalische Copolymer als Monomere mindestens eine olefinisch ungesättigte Sulfonsäure der Formel I, mindestens ein (Meth)acrylat der Formel IIa



- wobei m die ganzzahligen Werte von 0 bis 4 und p die ganzzahligen Werte 0 oder 1 annehmen, R^4 Wasserstoff oder Methyl und R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 bis C_6 -Alkyl, Halogen, Hydroxy, C_1 bis C_6 -Alkoxy, wobei Alkyl und Alkoxy halogensubstituiert sein können, bedeuten, sowie optional weitere olefinische Monomere der Formel IIb



wobei Y O oder NR^5 , R^{10} Wasserstoff oder Methyl, R^5 , R^6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminomalkyl, Alkylarylaminomaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten.

- 5 Dabei steht Alkoxy für einen Alkylrest wie vorstehend genannt, der über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist. Aryloxy steht für einen Arylrest, der über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist.

- Unter Arylresten werden ein oder mehrkernige, gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasserstoffreste verstanden. Beispielsweise seien Phenyl, Naphthyl oder durch Halogen wie Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl genannt. Aryloxy steht für einen Arylrest wie vorstehend genannt, der über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist.

- Beispielsweise stehen Alkylaryl für Toly, Arylalkyl für Benzyl, Alkoxyalkyl für Ethoxyethyl, Aryloxyalkyl für Phenoxyethyl, Alkoxyaryl für Methoxyphenyl, Hydroxyalkyl für Hydroxyethyl, (Di)Alkylaminoalkyl für Dimethylaminopropyl.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße statistische radikalische Copolymer aus mindestens einer olefinisch ungesättigten Sulfonsäure der Formel I und Phenoxy- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkylacrylat wie beispielsweise Phenoxyethylacrylat aufgebaut.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das statistische radikalische Copolymer aufgebaut aus Monomeren der obenstehenden Formel I, insbesondere 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure und mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer der Formel II



- wobei Y für Sauerstoff oder NR^5 , R^4 Wasserstoff oder Methyl, R^5 , R^6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminomalkyl, Alkylarylaminomaryl, wobei Alkyl und Aryl die vorgenannten Bedeutungen haben, stehen sowie optional weiteren Monomeren.

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das statistische radikalische Copolymer als Monomere 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure und mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer der Formel II, wobei Y Sauerstoff, R^4 Wasserstoff und R^6 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

Demnach enthält das statistische radikalische Copolymer in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform als Monomere 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure und mindestens einen Ester der Acrylsäure.

5 Solche Ester der Acrylsäure sind beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, 2-Methylpropylacrylat, tert-Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Isodecylacrylat, Undecylacrylat, Laurylacrylat, Tridecylacrylat, Myristylacrylat, Pentadecylacrylat, Cetylacrylat, Heptadecylacrylat, Stearylacrylat.

10 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das statistische radikalische Copolymer als Monomere 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure, Phenoxyethylacrylat und mindestens einen Ester der Acrylsäure.

15 In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das statistische radikalische Copolymer aus den Monomeren 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure und Phenoxyethylacrylat aufgebaut.

Die Molmassen M_w und M_n sowie die Uneinheitlichkeit der Polymere werden durch Größenausschlusschromatographie bestimmt. Als Kalibrationsmaterial können handelsübliche PMMA-Eichsätze verwendet werden.

20

Erfindungsgemäß beträgt der prozentuale Anteil der mindestens einen olefinisch ungesättigten Sulfonsäure an der Gesamtmasse des mindestens einen statistisch radikalischen Copolymers 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gewichtsprozent.

25

Die erfindungsgemäßen statistischen radikalischen Copolymere werden bevorzugt in üblicher Weise durch freie radikalische Polymerisation synthetisiert. Es können aber auch andere, z.B. kontrolliert radikalische Verfahren zur Polymerisation eingesetzt werden. Die Polymerisation wird in Gegenwart der Monomere und eines oder mehreren Initiatoren durchgeführt und kann mit oder ohne Lösungsmittel, in Emulsion oder in Suspension durchgeführt werden.

30

Die Polymerisation kann als Batchreaktion, in semikontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.

35

Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 1 und 12 Stunden. Der Temperaturbereich, in dem die Reaktionen durchgeführt werden können, reicht im allgemeinen von 20 bis 200°C, bevorzugt von 40 bis 120°C.

40 Als Initiator für die radikalische Polymerisation werden übliche radikalbildende Substanzen eingesetzt. Bevorzugt wird der Initiator aus der Gruppe der Azoverbindungen, der Peroxidverbindungen oder der Hydroperoxidverbindungen gewählt. Beispielsweise seien genannt Acetylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Tert-Butylperoxy-

- isobutyrat, Caproylperoxid, Cumolhydroperoxid, Azobisisobutyronitril oder 2,2-Azobis(2-Methylbutan)nitril. Besonders bevorzugt ist Azobisisobutyronitril (AIBN). Die radikalische Polymerisation wird bevorzugt in Lösung durchgeführt. Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, dipolar-aprotische Lösungsmittel wie z.B. DMF, DMSO oder NMP, aromatische, aliphatische, halogenierte oder unhalogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Chlorbenzol, Toluol oder Benzol. Bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropanol, Methanol, Toluol, DMF, NMP, DMSO und Hexan, besonders bevorzugt ist DMF.
- 10 Erfindungsgemäß liegt das Verhältnis der Gewichtsanteile von Wirkstoff(en) zu statistisch radikalisch(en) Copolymer(en) im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt im Bereich von 1:4 bis 4:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1:2 bis 2:1.
- 15 Als Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen vorzugsweise schwer wasserlösliche Wirkstoffe wie biologisch oder pharmazeutisch aktive Verbindungen, aber auch schwer wasserlösliche Effektstoffe wie Farbstoffe, Riechstoffe, Aromen und in der Kosmetik verwendete Wirk- und Effektstoffe in Betracht. Schwer wasserlöslich bedeutet eine Wasserlöslichkeit von weniger als 1000 mg/l, bevorzugt weniger als 100 mg/l jeweils bei einer Temperatur von 20°C.
- 20 In den erfindungsgemäßen Formulierungen können mehrere solcher Wirkstoffe nebeneinander vorliegen.
- 25 Die Erfindung betrifft bevorzugt die Formulierung von Pflanzenschutzwirkstoffen, Herstellung von Dispergaten dieser Pflanzenschutzformulierungen und Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und unerwünschten Pflanzenwachstums durch Verwendung der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzformulierung.
- 30 Als Pflanzenschutzwirkstoffe seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren genannt.
- 35 Bevorzugte Pflanzenschutzwirkstoffe sind Herbizide, Akarizide, Insektizide, Nematizide und Fungizide, die unter http://www.hclrss.demon.co.uk/index_cn_frame.html (Index of common names) aufgeführt sind. Beispielsweise seien die folgenden Herbizide, Akarizide, Insektizide, Nematizide und Fungizide genannt:
- 40 Abamectin, acephate, acequinocyl, acetamiprid, acethion, acetochlor, acetoprole, acifluorfen, aclonifen, ACN, acrinathrin, acrolein, acrylonitrile, acypetacs, alachlor, alana-p, alanycarb, aldicarb, aldimorph, aldoxycarb, aldrin, allethrin, d-trans-allethrin, alldochlor, allosamidin, alloxidim, allyl alcohol, allyxycarb, alorac, alpha-cypermethrin, ametrudione, ametryn, ametryne, amibuzin, amicarbazone, amidithion, amidoflumet, amidosulfuron, aminocarb, aminotriazole, amiprofos-methyl, amiton, amitraz, amitrole,

ammonium sulfamate, ampropylfos, AMS, anabasin, anilazine, anilofos, anisuron, arprocarb, arsenous oxide, asulam, athidathion, atraton, atrazine, aureofungin, avermectin B1, azaconazole, azadirachtin, azafenidin, azamethiphos, azidithion, azimsulfuron, azinphosethyl, azinphosmethyl, aziprotryn, azithiram, azobenzene, azocyclotin, 5 azothoate, azoxystrobin, barban (= barbanate), barium hexafluorosilicate, barium polysulfide, barium silicofluoride, barthrin, BCPC, beflubutamid, benalaxyl, benazolin, bendiocarb, bendioxide, benefin (= benfluralin), benfuracarb, benfuresate, benodanil, benomyl, benoxafos, benquinox, bensulfuron, bensulide, bensultap, bentalarun, bentazon, benthicarb, benzadox, benzalkonium chloride, benzamacril, benzamizole, benzamorf, benzene hexachloride, benzfendizone, benzipram, benzobicyclon, benzoepin, 10 benzofenap, benzofluor, benzohydroxamic acid, benzomate benzoximate (= benzoyleprop), benzthiazuron, benzyl benzoate, beta-cyfluthrin, beta-cypermethrin, bethoxazin, BHC, gamma-BHC, bialaphos, bifenazate, bifenox, bifenthrin, bilanafos, binalaphos, bioallethrin, bioethanomethrin, biopermethrin, bioresmethrin, biphenyl, bispyribac, bistrifluron, bitertanol, bithionol, blasticidin-S, borax, Bordeaux mixture, BPPS, 15 bromacil, bromchlophos, bromfenvinfos, bromobonil, bromobutide, bromocyclen, bromo-DDT, bromofenoxim, bromomethane, bromophos, bromophos-ethyl, bromopropylate, bromoxynil, brompyrazon, bromuconazole, BRP, bufencarb, bupirimate, buprofezin, Burgundy mixture, butacarb, butachlor, butafenacil, butam, butamifos, butathiofos, butenachlor, buthidazole, buthiobate, buthiuron, butocarboxim, butonate, butoxycarboxim, 20 butralin, butroxydim, buturon, butylamine, butylate, butylchlorophos, cacodylic acid, cadusafos, cafenstrole, caffeine, calcium arsenate, calcium chlorate, calcium cyanamide, calcium polysulfide, cambendichlor, camphechlor, captafol, captan, carbam, carbamorph, carbanolate, carbaryl, carbasulam, carbathion, carbendazim, carbetamide, 25 carbofuran, carbon disulfide, carbon tetrachloride, carbophenothion, carbophos, carbosulfan, carboxazole, carboxin, carfentrazone, carpropamid, cartap, carvone, CDAA, CDEA, CDEC, CEPC, cerenox, cevadilla, Cheshunt mixture, chinalphos, chinalphosmethyl, chinomethionat, chlobenthiazole, chlomethoxyfen, chlor-IPC, chloramben, chloranilformethan, chloranil, chloranocryl, chlorazifop, chlorazine, chlorbenside, chlorbicyclen, chlorbromuron, chlorbufam, chlordane, chlordecone, chlordimeform, chlorerthoxyfos, chloreturon, chlorfenac, chlorfenapyr, chlorfenazole, chlorfenethol, chlorfenidim, chlorfénilon, chlorfenprop, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfenvinphos, chlorfenvinphos-methyl, chlorfluazuron, chlorflurazole, chlorflurecol, chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron, chlorinate, chlormephos, chlormethoxyfen, chlornitrofen, chloroacetic acid, chlorobenzilate, chloroform, chloromebuform, chloromethiuron, chloroneb, chlorophos, chloropicrin, chloropon, chloropropylate, chlorothalonil, chlorotoluron, chloroxifenidim (= chloroxuron), chloroxynil, chlorphoxim, chlorprazophos, chlorprocarb, 35 chlorpropham, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorquinox, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, chlorthiophos, chlortoluron, chlozolate, chromafenozide, cinerin I, cinerin II, cinmethylin, cinosulfuron, cisanilide, cismethrin, clethodim, climbazole, cliodinate, clodinafop, cloethocarb, clofentezine, clofop, clomazone, clomeprop, cloprop, cloproxydim, clopyralid, cloransulam, closantel, clothianidin, clotrimazole, CMA, CMMP,

CMP, CMU, copper acetate, copper acetoarsenite, copper arsenate, copper carbonate,
 basic, copper hydroxide, copper naphthenate, copper oleate, copper oxychloride, cop-
 per 8-quinolinolate, copper silicate, copper sulfate, copper sulfate, basic, copper zinc
 chromate, coumaphos, coumithoate, 4-CPA, 4-CPB, CPMF, 4-CPP, CPPC, cresol
 5 (= cresylic acid), crotamiton, crotoxyfos, crufomate, cryolite, cufraneb, cumyluron,
 cuprobam, cuprous oxide, CVMP, cyanatryn, cyanazine, cyanofenphos, cyanophos,
 cyanthoate, cyazofamid, cyclafuramid, cyclethrin, cycloate, cycloheximide, cyc-
 loprothrin, cyclosulfamuron, cycloxydim, cyflufenamid, cycluron, cyfluthrin, beta-
 cyfluthrin, cyhalofop, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cyhexatin,
 10 cymoxanil, cypendazole, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, theta-
 cypermethrin, zeta-cypermethrin, cyperquat, cyphenothrin, cyprazine, cyprazole,
 cyprex, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram, cypromid, cyromazine, cythioate, 2,4-D,
 3,4-DA, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, 3,4-DB, DBCP, DCB, DCIP, DCPA
 (USA), DCPA (Japan), DCU, DDD, DDPP, DDT, pp (pure)-DDT, DDVP, 2,4-DEB, de-
 15 bacarb, decafentin, decarbofuran, dehydroacetic acid, deiquat, delachlor, delnav, del-
 tamethrin, demephion, demephion-O, demephion-S, demeton, demeton-methyl, deme-
 ton-O, demeton-O-methyl, demeton-S, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulphon
 (= demeton-S-methyl sulphone), DEP, 2,4-DEP, depalléthrine, derris, 2,4-DES, des-
 medipharm, desmetryn (= desmetryne), diafenthion, dialifos, diallate, diamidafos, dia-
 20 nat, diazinon, dibrom, 1,2-dibromoethane, dicamba, dicapthon, dichlobenil, dichlo-
 fenthion, dichlofluanid, dichlone, dichloralurea, dichlorfenidim, dichlormate, o-
 dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, dichlo-
 rophen, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, dichlorprop, dichlorprop-P, dichlor-
 vos, dichlozoline, diclobutrazol, diclocymet, diclofop, diclomezine, dicloran, diclosulam,
 25 dicofol, dicresyl, dicrotophos, dicryl, dicyclanil, dieldrin, dienochlor, diethamquat,
 diethatyl, diethion, diethofencarb, diethyl pyrocarbonate, difenoconazole, difenopen-
 ten, difenoxuron, difenzoquat, diflubenzuron, diflufenican (= diflufenicanil), diflufenzo-
 pyr, diflumentorim, dilor, dimefox, dimefuron, dimehypo, dimepiperate, dimetan, di-
 methachlor, dimethametryn, dimethenamid, dimethenamid-P, dimethirimol, dimethoate,
 30 dimethomorph, dimethrin, dimethylvinphos, dimetilan, dimexano, dimidazon, dimo-
 xystrobin, dimpylate, dinex, diniconazole, diniconazole-M, dinitramine, dinobuton, dino-
 cap, dinocap-4, dinocap-6, dinocron, dinofenate, dinopenton, dinoprop, dinosam, dino-
 seb, dinosulfon, dinotefuran, dinoterb, dinoterbon, diofenolan, dioxabenzofos, dioxa-
 carb, dioxathion, diphenamid, diphenyl sulfone, diphenylamine, diphenylsulphide,
 35 dipropetryn, dipterex, dipyrithione, diquat, disugran, disul, disulfiram, disulfoton, ditalim-
 fos, dithianon, dithicrofos, dithiométon, dithiopyr, diuron, dixanthogen, DMPA, DNOC,
 dodemorph, dodicin, dodine, dofenapyn, doguadine, doramectin (= 2,4-DP), 3,4-DP,
 DPC, drazoxolon, DSMA, d-trans-allevethrin, dymron, EBEP, ecdysone (= ecdysterone),
 echlomezol, EDB, EDC, EDDP (= edifenphos), eglinazine, emamectin, EMPC, em-
 40 penthrin, endosulfan, endothal (= endothall), endothion, endrin, ephirsulfonate, EPN,
 epofenonane, epoxiconazole, eprinomectin, epronaz, EPTC, erbon, esfenvalerate,
 ESP, esprocarb, etaconazole, etaphos, etem, ethaboxam, ethalfluralin, ethametsulfu-

ron, ethidimuron, ethiofencarb, ethiolate, ethion, ethiprole, ethirimol, ethoate-methyl, ethofumesate, ethoprop (= ethoprophos), ethoxyfen, ethoxyquin, ethoxysulfuron, ethyl pyrophosphate, ethylan (= ethyl-DDD), ethylene dibromide, ethylene dichloride, ethylene oxide, ethyl formate, ethylmercury acetate, ethylmercury bromide, ethylmercury chloride, ethylmercury phosphate, etinofen, ETM, etnipromid, etobenzanid, etofenprox, 5 etoxazole, etridiazole, etrimfos, EXD, famoxadone, famphur, fenac, fenamidone, fenaminosulf, fenamiphos, fenapanil, fenarimol, fenasulam, fenazaflor, fenazaquin, fenbuconazole, fenbutatin oxide, fenchlorphos, fenethacarb, fenfluthrin, fenfuram, fenhexamid, fenidin, fenitropan, fenitrothion, fénizon, fenobucarb, fenolovo, fenoprop, fenothiocarb, fenoxacrim, fenoxanil, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenoxycarb, fempiclonil, fempirithrin, fenpropathrin, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyroximate, fenridazon, fenson, fensulfothion, fenteracol, fenthiaprop, fenthion, fenthion-ethyl, fentiaprop, fentin, fentrazamide, fentrifanil, fenuron, fenvalerate, ferbam, ferimzone, ferrous sulfate, fipronil, flāmprop, flāmprop-M, flazasulfuron, flonicamid, florasulam, fluacrypyrim, fluazifop, 15 fluazifop-P, fluazinam, fluazolate, fluazuron, flubenzimine, flucarbazone, fluchloralin, flucofuron, flucycloxuron, flucythrinate, fludioxonil, fluenetil, flufenacet, flufenerim, flufenican, flufenoxuron, flufenprox, flufenpyr, flumethrin, flumetover, flumetsulam, flumezin, flumiclorac, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, fluorbenside, fluoridamid, fluorochloridone, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoroimide, fluoromidine, fluoronitrofen, fluothiuron, 20 fluotrimazole, flupoxam, flupropacil, flupropanate, flupyrsulfuron, fluquinconazole, fluridone, flurochloridone, fluromidine, fluroxypyr, flurtamone, flusilazole, flusulfamide, fluthiacet, flutolanil, flutriafol, fluvalinate, tau-fluvalinate, folpel (= folpet), fomesafen, fonofos, foramsulfuron, formaldehyde, formetanate, formothion, formparanate, fosamine, fosetyl, fosmethilan, fospirate, fosthiazate, fosthietan, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furathiocarb, furcarbanil, furconazole, furconazole-cis, furethrin, furmecyclox, furophanate, furyloxyfen, gamma-BHC, gamma-cyhalothrin, gamma-HCH, glu- 25 fosinate, glyodin, glyphosate, griseofulvin, guanoctine (= guazatine), halacrinat, halfenprox, halofenozide, halosafen, halosulfuron, haloxydine, haloxyfop, HCA, HCH, gamma-HCH, HEOD, heptachlor, heptenophos, heterophos, hexachlor (= hexachloran), hexachloroacetone, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, hexaconazole, hexaflumuron, hexafluoramin, hexaflurate, hexazinone, hexylthiofos, hexythiazox, 30 HHDN, hydramethylnon, hydrogen, cyanide, hydroprene, hydroxyisoxazole, 8-hydroxyquinoline, sulfate, hymexazol, hyquincarb, IBP, imazalil, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, imibenconazole, imidacloprid, iminoctadine, imiprothrin, indanofan, indoxacarb, iodobonil, iodo- 35 fenphos, iodosulfuron, ioxynil, ipazine, IPC, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, iprymidam, IPSP, IPX, isamidofos, isazofos, isobenzan, isocarbamid, isocil, isosodrin, isofenphos, isomethiozin, isonoruron, isopolinate, isoprocab, isoprocil, isopropalin, isoprothiolane, isoproturon, isothioate, isouron, isovalledione, isoxaben, isoxachlortole, isoxaflutole, isoxapyrifop, isoxathion, isuron, ivermectin, jasmolin I, jasmolin II, 40 jodfenphos, juvenile, hormone I, juvenile, hormone II, juvenile, hormone III, karbutilate, kasugamycin, kelevan, kinoprene, kresoxim-methyl, lactofen, lambda-cyhalothrin, lead

arsenate, lenacil, leptophos, lime sulfur, d-limonene, lindane, linuron, lirimfos, lufenu-
ron, lythidathion, M-74, M-81, MAA, malathion, maldison, malonoben, MAMA, mancop-
per, mancozeb, maneb, mazidox, MCC, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, 2,4-MCPB,
mebenil, mecarbam, mecarbinzid, mecarphon, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb,
5 mefenacet, mefluidide, menazon, MEP, mepanipyrim, mephosfolan, mepronil, mercap-
todimethur, mercaptophos, mercaptophos-teolovy, mercaptothion, mercuric, chloride,
mercuric oxide, mercurous, chloride, mesoprazine, mesosulfuron, mesotrione, mesul-
fen, mesulfenfos, mesulphen, metalaxyl, metalaxyl-M, metam, metamitron, metaphos,
metaxon, metazachlor, metazoxolon, metconazole, metflurazon, methabenzthiazuron,
10 methacrifos, methalpropalin, metham, methamidophos, methasulfocarb, methazole,
methfuroxam, methibenzuron, methidathion, methiobencarb, methiocarb, methiuron,
methocrotophos, métholcarb, methometon, methomyl, methoprene, methoprotryn, me-
thoprotryne, methoxychlor, 2-methoxyethylmercury, chloride, methoxyfenozide, methyl
bromide, methylchloroform, methylldithiocarbamic, acid, methylodymron, methylene,
15 chloride, methyl, isothiocyanate, methyl-mercaptopphos, methylmercaptopphos, oxide,
methyl-mercaptopphos-teolovy, methylmercury, benzoate, methylmercury, dicyandiami-
de, methyl parathion, methyltriazothion, metiram, metobenzuron, metobromuron, meto-
lachlor, S-metolachlor, metolcarb, metominostrobin, metosulam, metoxadiazone, meto-
xuron, metrafenone, metribuzin, metriphonate, metsulfovax, metsulfuron, mevinphos,
20 mexacarbate, milbemectin, milneb, mipafox, MIPC, mirex, MNAF, molinate, monalide,
monisouron, monochloroacetic, acid, monocrotophos, monolinuron, monosulfiram, mo-
nuron, morfamquat, morphothion, MPMC, MSMA, MTMC, myclobutanil, myclozolin,
nabam, naftalofos, naled, naphthalene, naphthalic, anhydride, naphthalophos, naproa-
nilide, napropamide, naptalam, natamycin, neburea, neburon, nendrin, nichlorfos, niclo-
25 fen, niclosamide, nicobifen, nicosulfuron, nicotine, nifluridide, nikkomycins, NIP, nipy-
raclofen, nitenpyram, nithiazine, nitrailin, nitrapyrin, nitrilacarb, nitrofen, nitrofluorfen,
nitrostyrene, nitrothal-isopropyl, nobormide, norbormide, norea, norflurazon, noruron,
novaluron, noviflumuron, NPA, nuarimol, OCH, octhilinone, o-dichlorobenzene, ofura-
ce, omethoate, orbencarb, orthobencarb, ortho-dichlorobenzene, oryzalin, ovatron,
30 ovex, oxadiargyl, oxadiazon, oxadixyl, oxamyl, oxapyrazon, oxasulfuron, oxaziclomefo-
ne, oxine-copper, oxine-Cu, oxpoconazole, oxycarboxin, oxydemeton-methyl, oxy-
deprofos, oxydisulfoton, oxyfluorfen, oxythioquinox, PAC, palléthrine, PAP, para-
dichlorobenzene, parafluron, paraquat, parathion, parathion-methyl, Paris green,
PCNB, PCP, p-dichlorobenzene, pebulate, pédinex, pefurazoate, penconazole, pency-
35 curon, pendimethalin, penfluron, penoxsulam, pentachlorophenol, pentanochlor, pento-
xazone, perfluidone, permethrin, pethoxamid, PHC, phénétacarbe, phenisopham,
phenkapton, phenmedipham, phenmedipham-ethyl, phenobenzuron, phenothiol, phe-
nothrin, phenthoate, phenylmercuriurea, phenylmercury acetate, phenylmercury chlori-
de, phenylmercury nitrate, phenylmercury salicylate, 2-phenylphenol, phorate, phosa-
40 lone, phosdiphen, phosfolan, phosmet, phosnichlor, phosphamide, phosphamidon,
phosphine, phosphocarb, phoxim, phoxim-methyl, phthalide, phthalophos, phthalthrin,
picloram, picolinafen, picoxystrobin, piperophos, pirimetaphos, pirimicarb, pirimiphos-

ethyl, pirimiphos-methyl, PMA, PMP, polycarbamate, polychlorcamphene, polyethoxy-quinoline, polyoxins, polyoxorim, potassium arsenite, potassium cyanate, potassium polysulfide, potassium thiocyanate, prallethrin, precocene I, precocene II, precocene III, pretilachlor, primidophos, primisulfuron, probenazole, prochloraz, procionol, procyazine, 5 ne, procymidone, prodiamine, profenofos, profluazol, profluralin, profoxydim, proglinazine, promacyl, promecarb, prometon, prometryn, prometryne, pronamide, propachlor, propafos, propamocarb, propanil, propaphos, propaquizafop, propargite, propazine, propetamphos, propham, propiconazole, propineb, propisochlor, propoxur, propoxycarbazone, propyzamide, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, prothidathion, prothiocarb, 10 prothiofos, prothoate, protrifenbute, proxan, prymidophos, prynachlor, pydanon, pyracarbolid, pyraclofos, pyracilonil, pyraclostrobin, pyraflufen, pyrazolate, pyrazolynate, pyrazon, pyrazophos, pyrazosulfuron, pyrazoxyfen, pyresmethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, pyrethrins, pyribenzoxim, pyributicarb, pyriclor, pyridaben, pyridafol, pyridaphenthion, pyridate, pyridinitril, pyrifenox, pyriftalid, pyrimétaphos, pyrimethanil, 15 pyrimicarbe, pyrimidifen, pyrimitate, pyriminobac, pyrimiphos-éthyl, pyrimiphos-méthyl, pyriproxifen, pyri thiobac, pyroquilon, pyroxychlor, pyroxyfur, quassia, quinacetol, quinalphos, quinalphos-methyl, quinazamid, quinclo rac, quinconazole, quinmerac, quinoclamine, quinomethionate, quinonamid, quinothion, quinoxyfen, quintiofos, quintozone, quizalofop, quizalofop-P, rabenzazole, rafoxanide, reglone, resmethrin, rhodethanil, 20 rimsulfuron, rodéthanil, ronnel, rotenone, ryania, sabadilla, salicylanilide, schradan, sebuthylazine, secbumeton, selamectin, sesone, sethoxydim, sevin, siduron, silafluofen, silthiofam, silvex, simazine, simeconazole, simeton, simetryn, simetryne, SMA, sodium arsenite, sodium chlorate, sodium fluoride, sodium hexafluorosilicate, sodium orthophenylphenoxide, sodium pentachlorophenate, sodium pentachlorophenoxide, 25 sodium o-phenylphenoxide, sodium polysulfide, sodium silicofluoride, disodium tetraborate, sodium thiocyanate, solan, sophamide, spinosad, spirodiclofen, spiroxamine, stirofos, streptomycin, sulcofuron, sulcotrione, sulfallate, sulfentrazone, sulfiram, sulfluramid, sulfometuron, sulfosulfuron, sulfotep, sulfotepp, sulfur, sulfuric acid, sulfuryl fluoride, sulglycapin, sulprofos, sultropen, swep, 2,4,5-T, tau-fluvalinate, tazimcarb, 2,4,5-TB, 2,3,6-TBA, TBTO, TBZ, TCA, TCBA, TCMTB, TCNB, TDE, tebuconazole, tebufenozide, 30 tebufenpyrad, tebupirimfos, tebutam, tebuthiuron, tecloftalam, tecnazene, tecoram, tedion, teflubenzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, tepraloxydim, terallethrin, terbacil, terbucarb, terbuchlor, terbufos, terbumeton, terbuthylazine, terbutol, terbutryn, terbutryne, terraclor, tetrachloroethane, tetrachlorvinphos, tetraconazole, tetradifon, 35 tetradisul, tetrafluron, tetramethrin, tetranactin, tetrasul, thenylchlor, theta-cypermethrin, thiabendazole, thiachloprid, thiadiazine, thiadifluor, thiamethoxam, thiameturon, thiazafurion, thiazone, thiazopyr, thicofos, thicyofen, thidiazimin, thidiazuron, thifensulfuron, thifluzamide, thiobencarb, thiocarboxime, thiochlorfenphim, thiochlorphenphime, thiocyclam, thiodan, thiodicarb, thiofanocarb, thiofanox, thiomersal, thiometon, thionazin, 40 thiophanate, thiophanate-ethyl, thiophanate-methyl, thiophos, thioquinox, thiosul tap, thiram, thiuram, thuringiensin, tiabendazole, tiocarbazil, tioclorim, tioxyimid, TMTD, tolclofos-methyl, tolylflu anid, tolfenpyrad, tolylmercury acetate, toxaphene, 2,4,5-TP,

2,3,3-TPA, TPN, tralkoxydim, tralomethrin, d-trans-allethrin, transfluthrin, transpermethrin, tri-allate, triadimefon, triadimenol, triallate, triamiphos, triarathene, triarimol, triasulfuron, triazamate, triazbutil, triaziflam, triazophos, triazothion, triazoxide, tribenuron, tributyltin oxide, tricamba, trichlamide, trichlorfon, trichlormetaphos-3, trichloronat, 5 trichloronate, trichlorophon, triclopyr, tricyclazole, tricyclohexyltin, hydroxide, tridemorph, tridiphane, trietazine, trifenofos, trifloxystrobin, trifloxysulfuron, triflumizole, triflumuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsime, triforine, trimeturon, triphenyltin, triprene, tripropindan, tritac, triticonazole, tritosulfuron, uniconazole, uniconazole-P, validamycin, vamidothion, vaniliprole, vernolate, vinclozolin, XMC, xylachlor, xyleneols, xylylcarb, 10 zarilamid, zeta-cypermethrin, zinc naphthenate, zineb, zolaprofos, zoxamide trichlorophenate, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, 2-methoxyethylmercury chloride, 2-phenylphenol, 2,3,3-TPA, 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 2,4-DP, 2,4-MCPB, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, 2,4,5-TP, 3,4-DA, 3,4-DB, 3,4-DP, 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 8-hydroxyquinoline sulfate.

15

Besonders bevorzugte Pflanzenschutzwirkstoffe sind Fungizide, wie beispielsweise

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- 20 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, 25 Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothiiconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- 30 • Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- 35 • Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel
- 40 • Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet,

Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid

- 5
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Ganz besonders bevorzugt sind die Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin, insbesondere Pyraclostrobin.

10

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können mehrere Pflanzenschutzwirkstoffe - auch unterschiedlicher Indikation - nebeneinander vorliegen.

- 15
- Eine bevorzugte Pflanzenschutzformulierung enthält als Komponente a. mindestens einen Pflanzenschutzwirkstoff ausgewählt aus der Klasse der Fungizide.

Besonders bevorzugt sind Wirkstoffformulierungen, in denen der mindestens eine Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Strobilurine, insbesondere bevorzugt ist Pyraclostrobin.

20

Weiterhin besonders bevorzugt sind Wirkstoffformulierungen, die als Wirkstoff Mischungen von Pyraclostrobin mit weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen enthalten. Solche Mischungspartner sind

- 25
- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,

30

 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothiiconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,

35

 - Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
 - Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

40

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
 - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - 5 • Schwefel
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
 - 10 • Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.
- 15 Bevorzugte Mischungspartner sind Metalaxyl, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Spiroxamin, Tridemorph, Pyrimethanil, Cyrodinyl, Bitertanol, Bromconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol,
- 20 Triflumizol, Triticonazol, Iprodion, Vinclozolin, Maneb, Mancozeb, Metiram, Thiram, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Flutolanil, Quinoxifen, Thiophanat-methyl, Triforine, Dinocap Nitrophthal-isopropyl, Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil, Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb,
- 25 Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid, Captan, Folpet, Dimethomorph, Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin oder Trifloxystrobin.
- 30 Besonders bevorzugte Mischungspartner sind Metalaxyl, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Spiroxamin, Pyrimethanil, Cyrodinyl, Cyproconazol, Difenoconazole, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Metconazol, Myclobutanil Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triticonazol, Iprodion,
- 35 Vinclozolin, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dithianon, , Quinoxifen, Thiophanat-methyl, Dinocap Nitrophthalisopropyl, Fenpiclonil oder Fludioxonil, Benthiavalicarb, Carpropamid, Fenhexamid, Fenoxanil, Fluazinam Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid.
- Dimethomorph, Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin oder Trifloxystrobin.
- 40

Ganz besonders bevorzugte Mischungspartner sind Fenpropimorph, Cyproconazol, Difenoconazole, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Metconazol, Myclobutanil Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triticonazol,

- 5 Boscalid, , Dithianon, , Quinoxifen, Thiophanat-methyl, Dinocap Fenpiclonil oder Fludioxonil,
Benthiavalicarb, Carpropamid, Fenhexamid, Fenoxanil, Fluazinam Iprovalicarb, Metrafenon, Zoxamid, Dimethomorph, Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoximmethyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin oder Trifloxystrobin.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen können verschiedene Mengen und Arten von Zusatzstoffen wie beispielsweise Lösungsmittel enthalten.

- So können beispielsweise für die Herstellung der statistischen radikalischen Polymere sowie der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen Lösungsmittel eingesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen auch in Form einer flüssigen Lösung vorliegen. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, dipolar-aprotische Lösungsmittel wie z.B. DMF, DMSO oder NMP, aromatische, aliphatische, halogenierte oder unhalogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Chlorbenzol, Toluol oder Benzol. Je nach Art der gewünschten Formulierung können die Lösungsmittel aber auch weitestgehend entfernt werden.
- 15
20

Weitestgehend entfernt bedeutet, dass der Anteil des in der Formulierung verbleibenden Lösemittels an der Gesamtmasse der Formulierung weniger als 10, bevorzugt weniger als 2 und insbesondere weniger als 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

- 25 Demgemäß betrifft die Erfindung auch Wirkstoffformulierungen in getrockneter, fester, d.h. weitestgehend vom Lösungsmittel befreiter Form.

Die festen Wirkstoffformulierungen können in unterschiedlichen makroskopischen Formen vorliegen. Als Beispiele für makroskopische Formen seien sprühgetrocknetes Pulver, Mahlgut, Granulat oder Film genannt.

30

Die in der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung enthaltenen statistisch radikalischen Copolymere sind dazu geeignet, den oder die in der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung enthaltenen Wirkstoff(e) in wässrigen Systemen in Form von nanopartikulären Dispersionen zu dispergieren. Solche nanopartikulären Dispersionen umfassen mindestens eine kontinuierliche Phase, welche in der vorliegenden Erfindung ein wässriges System ist, und mindestens eine dispergierte Phase. Die nanopartikulären Dispersionen können weitere Zusatzstoffe enthalten.

35

- 40 Daher betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls wässrige Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen, ein wässriges System und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Solche Zusatzstoffe sind Dispergiermittel Andicker, Antischaummittel, Bakterizide und Frostschutzmittel.

Unter wässrigem System wird reines Wasser oder Wasser enthaltend ein Puffersystem oder Salze oder weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise mit Wasser mischbare Lösungsmittel oder Mischungen daraus verstanden.

Der pH-Wert des wässrigen Systems liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 13, bevorzugt von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 4 bis 10.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen und optional weitere Zusatzstoffe dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen mit einem wässrigen System in Kontakt bringt und in üblicher Weise dispergiert.

Eine wichtige Eigenschaft der erfindungsgemäßen Dispersionen ist die durch quasi-elastische Lichtstreuung ermittelte mittlere Teilchengröße der dispergierten Partikel, die erfindungsgemäß kleiner als 1 Mikrometer, bevorzugt kleiner als 500 Nanometer ist, besonders bevorzugt kleiner als 100 Nanometer ist. Dabei wird unter Teilchengröße der mittels quasielastischer Lichtstreuung ermittelte Teilchendurchmesser verstanden.

Die Methode der quasielastischen Lichtstreuung mittels Faseroptik ist aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus *H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399*, *D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704* oder *H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429* bekannt.

Als Dispergiermittel kommen anionische und nichtionische Tenside zum Einsatz.

Anionische Tenside sind Alkylarylsulfonate, Phenylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Alkylpolyglykoletherphosphate, Polyarylphenyletherphosphate, Alkylsulfosuccinate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Petroleum-sulfonate, Tauride, Sarkoside, Fettsäuren, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren, Ligninsulfonsäuren, Kondensationsprodukte sulfonierter Naphthaline mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Phenol und gegebenenfalls Harnstoff sowie Kondensationsprodukte aus Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff, Lignin-Sulfit-Ablauge und Ligninsulfonate, einschließlich ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze, Alkylphosphate sowie Polycarboxylate wie z.Bsp. Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymere (z.Bsp. Sokalan® CP9, BASF).

Nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylphenolalkoxylate, Alkoholalkoxylate, Fettaminalkoxylate, Polyoxyeethylenglycerolfettsäureester, Rizinusölalkoxylate, Fettsäurealkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurepolydiethanolamide, Lanolinethoxylate, Fettsäurepolyglykolester, Isotridecylalkohol, Fettsäureamide, Methylcellulose, Fettsäureester, Silicon-Öle, Alkylpolyglykoside, Glycerolfettsäureester, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Poly-

ethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkylether, Polyethylenglykolpolypropylenglykoether-Blockcopolymere und deren Gemische.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Polyethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkylether, Polyethylenglykolpolypropylenglykoether-Blockcopolymere und deren Gemische.

In der erfindungsgemäßen Dispersion enthaltend die Wirkstoffformulierung und ein wässriges System werden gegebenenfalls Tenside als Zusatzstoffe eingesetzt. Geeignete Tenside sind anionische Tenside und nichtionische Tenside, bevorzugt sind Gemische aus beiden.

Für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete, die Viskosität verändernde Additive (Andicker) sind Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Hier sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische Schichtmineralien wie Xanthan Gum[®] (Kelzan[®] der Fa. Kelco), Rhodopol[®] 23 (Rhone Poulenc) oder Veegum[®] (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay[®] (Firma Engelhardt) zu nennen, wobei Xanthan-Gum[®] bevorzugt verwendet wird.

Als für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon[®] SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil[®] der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

Bakterizide können zur Stabilisierung den erfindungsgemäßen Dispersionen zugesetzt werden. Geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel[®] der Fa. ICI oder Acticide[®] RS der Fa. Thor Chemie und Kathon[®] MK der Firma Rohm & Haas.

Geeignete Frostschutzmittel sind z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Dispersionen 1-5 Gew.% Puffer bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Formulierung zur pH-Wert Regulation enthalten, wobei sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften des Wirkstoffes bzw. der Wirkstoffe richtet. Beispiele für Puffer sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z.B. Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man den mindestens einen Wirkstoff und das mindestens eine statistische radikalische Copolymer getrennt voneinander in gleichen oder verschiedenen, bevorzugt miteinander mischbaren orga-

nischen Lösungsmitteln löst und die so erhaltenen Lösungen miteinander mischt und optional Zusatzstoffe hinzufügt

oder

- 5 eine gemeinsame Lösung herstellt, indem man den mindestens einen Wirkstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorlegt und das mindestens eine statistische radikalische Copolymer und optional weitere Zusatzstoffe hinzufügt und löst und
man anschließend das oder die Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.

10

Übliche Verfahren zur Entfernung von Lösungsmitteln sind beispielsweise Sprühtrocknung, Verdampfen bei erniedrigtem Druck, Gefriertrocknung, Verdampfen unter Atmosphärendruck bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur. Zu den für die Trocknung geeigneten Verfahren gehören weiterhin Lyophilisierung oder Trocknen in einem Fließbettrockner. Man erhält demnach die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen in getrockneter Form.

15

Befindet sich das Copolymer synthesebedingt bereits in einem Lösungsmittel, so wird bevorzugt diese Lösung zur Mischung mit dem Wirkstoff oder der Wirkstofflösung herangezogen.

20

In einem ersten Schritt werden demnach getrennte Lösungen des mindestens einen statistisch radikalischen Copolymers und des mindestens einen Wirkstoffes im gleichen oder in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander gemischt und optional werden weitere Zusatzstoffe zugegeben. Das Herstellen einer Lösung des Polymers entfällt, wenn die Synthese des Polymers in einem Lösungsmittel durchgeführt wird und diese Lösung zum Einsatz im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung geeignet ist.

25

In einem zweiten Schritt wird/werden das/die Lösungsmittel durch geeignete Verfahren in üblicher Weise weitestgehend entfernt.

30

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung dadurch gekennzeichnet, dass man das mindestens eine statistische radikalische Copolymer (Komponente b) in wässrige Lösung bringt, den mindestens einen Wirkstoff (Komponente a) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, das oder die mit Wasser mischbar sind, löst, die Lösungen der Komponenten a und b miteinander mischt, optional weitere Zusatzstoffe hinzufügt und man durch Einbringen von Scherkräften die Wirkstoffformulierung in dispergierter Form erhält und anschließend die Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.

35

40

Mischbar mit Wasser bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die organischen Lösungsmittel ohne Phasenseparation zu mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 20 Gew.-% mit Wasser mischbar sind.

- 5 Besteht synthesebedingt bereits eine wässrige Lösung des Copolymers, so wird bevorzugt diese wässrige Lösung zur Mischung mit der Wirkstofflösung herangezogen.

10 In einem ersten Schritt werden das oder die statistisch radikalischen Copolymere und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in einem wässrigen System gelöst, sofern eine solche wässrige Lösung nicht bereits unmittelbar aus dem Schritt der Polymersynthese erhalten wird. Des weiteren wird der Wirkstoff bzw. werden die Wirkstoffe in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gegebenenfalls unter Hinzufügen weiterer Zusatzstoffe gelöst.

Die beiden Lösungen werden dann miteinander gemischt.

15

Vorteilhaft für den Erhalt feiner Partikel beim Mischen der wässrigen und organischen Phase ist ein Energieeintrag wie beispielsweise die Anwendung von Scherkräften durch hochfrequentes und hochamplitudiges Schütteln oder hochfrequentes Rühren, Turbinieren oder durch Verwendung einer Mischkammer.

- 20 Das Mischen kann in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Art und Weise erfolgen. Bevorzugt ist kontinuierliches Mischen.

Die auf diese Art erhaltene Dispersion kann in üblicher Weise wie oben ausgeführt von den Lösungsmitteln befreit werden.

- 25 Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung sind C₁-C₆-Alkylalkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert-Butanol, Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Acetale, Ether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, 30 Propionsäure, N-substituierte oder N,N-disubstituierte-Carbonsäureamide wie Acetamid, Carbonsäureester wie beispielsweise Essigester und Lactone wie beispielsweise Butyrolacton, Dimethylformamid (DMF) und Dimethylpropionamid, aliphatische und aromatische Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan oder Chlorbenzol, N-Lactame sowie Mischungen genannter Lösungsmittel.
- 35

- Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran sowie 40 Mischungen genannter Lösungsmittel.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran.

5 Geeignete Feststoffgehalte der Lösungen liegen im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (Gew.-%), bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen liegen nach Entfernen des oder der Lösungsmittel in einem getrockneten Zustand vor.

10 Selbstverständlich können durch Einsatz von dem Fachmann bekannten Methoden und üblicher Zusatzstoffe die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen auch in Form von Suspo- oder Emulsionskonzentraten vorliegen.

Erfindungsgemäß können die Wirkstoffformulierungen Zusatzstoffe enthalten.

15 Solche geeigneten Zusatzstoffe sind dem Fachmann bekannt. Dies können inerte Hilfsstoffe wie Öle unterschiedlicher Herkunft (Mineralöle, Steinkohlenteeröle, tierische und pflanzliche Öle), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie alkylierte Naphthaline, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol, Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, polare Lösungsmittel und Amine wie N-Methylpyrrolidon sein.

Bevorzugte Zusatzstoffe sind Stabilisatoren und Weichmacher.

20 Geeignete Stabilisatoren können niedermolekulare Komponenten sein wie beispielsweise Mono- und Diglyceride, Ester der Monoglyceride, Alkylglucoside, Lecithin, Fettsäurederivate von Harnstoff und Urethanen.

Geeignete Weichmacher sind Saccharose, Glucose, Lactose, Fructose, Sorbit, Mannit oder Glycerin.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Wirkstoffformulierungen enthaltend Pyraclostrobin, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 1 Mikrometer, bevorzugt weniger als 300 Nanometer, besonders bevorzugt weniger als 100 Nanometer beträgt.

30 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie aber darauf einzuschränken:

Beispiel 1:

35 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure-co-Phenoxyethylacrylat-co-n-Butylacrylat (Gewichtsverhältnis 17/33/50)

13.6 g Phenoxyethylacrylat, 26.4 g n-Butylacrylat, 40 g 2-Acrylamido-2-Methylpropan-sulfonsäure und 2.4 g Wako V60 (Azobisisobutyronitril) wurden in 712 g Dimethyl-
40 formamid (DMF) gelöst. Die Vorlage wurde mit Stickstoff begast und auf 95°C erwärmt. Nach 4 Stunden unter Rühren wurden 0.8 g Wako V60 in 7.2 g DMF zugegeben und weitere 2 Stunden gerührt.

Beispiel 2:

2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure-co-n-Butylacrylat

5 (Gewichtsverhältnis 50/50)

40 g n-Butylacrylat, 40 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und 2.4 g Wako V60 (Azobisisobutyronitril) wurden in 712 g DMF gelöst. Die Vorlage wurde mit Stickstoff begast und auf 95°C erwärmt. Nach 4 Stunden unter Rühren wurden 0.8 g

10 Wako V60 in 7.2 g DMF zugegeben und weitere 2 Stunden gerührt.

Beispiel 3:

15

Mittels quasielastischer Lichtstreuung bestimmte Teilchengrößen von nanopartikulären Dispersionen von Wirkstoffformulierungen mit unterschiedlichen Polymeren und unterschiedlichen Polymer-Wirkstoff-Verhältnissen.

Gemessen wurde nach 2 und nach 24 Stunden.

20

AMPS: 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure

PEA: Phenoxyethylacrylat

n-BA n-Butylacrylat

25 Die Gewichtsanteile der eingesetzten Monomere werden beispielsweise durch die Zahlenfolge 50/17/33 angegeben, so dass AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 zu lesen ist als ein Polymer, das sich aufbaut aus den Monomeren 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure, Phenoxyethylacrylat und n-Butylacrylat im Gewichtsverhältnis 50 zu 17 zu 33.

30

Tabelle 1:

| Polymer | Wirkstoff | Gewichtsverhältnis Polymer:Wirkstoff | Teilchengröße, 2 Stunden nach Herstellung der Dispersion [nm] | Teilchengröße, 24 Stunden nach Herstel- lung der Dis- persion [nm] |
|------------------------|----------------|---|--|--|
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | Pyraclostrubin | 1:1 | 191,9 | 180,7 |
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | Pyraclostrubin | 0,5:1 | 125,8 | 136,3 |

| Polymer | Wirkstoff | Gewichtsverhältnis Polymer:Wirkstoff | Teilchengröße, 2 Stunden nach Herstellung der Dispersion [nm] | Teilchengröße, 24 Stunden nach Herstel- lung der Dis- persion [nm] |
|----------------------------|------------------|---|--|---|
| AMPS/PEA/n- BA 50/17/33 | Pyraclostrubin | 0,25:1 | 124,3 | 146,6 |
| | | | | |
| AMPS/n-BA 50/50 | Pyraclostrubin | 1:1 | 150,3 | 141,7 |
| AMPS/n-BA 50/50 | Pyraclostrubin | 0,5:1 | 98,7 | 105,1 |
| AMPS/n-BA 50/50 | Pyraclostrubin | 0,25:1 | 124,1 | 130,4 |

Beispiel 4:

Molmassen der statistisch radikalischen Copolymere

- 5 Die Molmassen der Polymere wurden mittels Größenausschlusschromatographie ermittelt. Als Kalibrationssystem dienten Polymethylmethacrylat-Eichproben.

Tabelle 2:

| Polymer | Zahlenmittel M_n | Gewichtsmittel M_w | M_w/M_n |
|------------------------|--------------------|----------------------|-----------|
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | 5100 | 22500 | 4.4 |
| AMPS/n-BA 50/50 | 4800 | 20000 | 4.2 |

10

Beispiel 5:

- 15 Fungizide Wirkung verschiedener erfindungsgemäßer Formulierungen von Pyraclostrobin in Abhängigkeit von der Konzentration an appliziertem Wirkstoff. Die Bestimmung des Schadensbildes erfolgte an Weizen der Sorte Kanzler, der zuvor mit einem Pilz der Sorte Puccinia recondita infiziert worden war.

- Die Spalte „Wirkstoffformulierung“ zeigt die qualitative und quantitative Zusammensetzung des jeweiligen statistischen radikalischen Copolymers mit dem der Wirkstoff in
20 der Formulierung vorliegt. Das Gewichtsverhältnis Polymer-zu-Wirkstoff betrug für alle Formulierungen 2 zu 1.

Die Spalte „Konzentration“ gibt an, in welcher Konzentration die Wirkstoffformulierung appliziert wurde.

- 25 Die Spalte „Bonitur“ gibt auf einer Skala von 0 bis 100 den verbleibenden Pilzbefall nach der Behandlung an, wobei die Zahl 100 Vollbefall bedeutet. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus drei Einzelwerten.

AMPS: 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure

MA, EA, BA, PEA: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Phenoxyethylacrylat

30

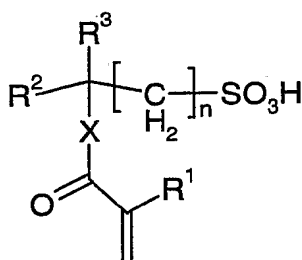
Tabelle 3:

| Wirkstoffformulierung | Konzentration [ppm] | Bonitur (Mittelwert aus Messungen) |
|---|---------------------|------------------------------------|
| AMPS/PEA/MA 33/17/50 + Pyraclostrubin | 4 | 0 |
| | 2 | 4 |
| | 1 | 22 |
| | 0,5 | 60 |
| | 0,25 | 67 |
| AMPS/PEA/EA 33/50/17 + Pyraclostrubin | 4 | 1 |
| | 2 | 6 |
| | 1 | 17 |
| | 0,5 | 50 |
| | 0,25 | 80 |
| AMPS/PEA 50/50 + Pyraclostrubin | 4 | 1 |
| | 2 | 3 |
| | 1 | 27 |
| | 0,5 | 67 |
| | 0,25 | 77 |
| AMPS/PEA/BA 50/17/33 + Pyraclostrubin | 4 | 6 |
| | 2 | 18 |
| | 1 | 37 |
| | 0,5 | 70 |
| | 0,25 | 80 |
| AMPS/BA 50/50 + Pyraclostrubin | 4 | 0 |
| | 2 | 8 |
| | 1 | 33 |
| | 0,5 | 35 |
| | 0,25 | 73 |

Patentansprüche

1. Wirkstoffformulierung enthaltend

- a) mindestens einen Wirkstoff
- 5 b) mindestens ein statistisches radikalisches Copolymer, aufgebaut aus den Monomeren i), ii) und optional weiteren Monomeren, wobei
- i) mindestens eine olefinisch ungesättigte Sulfonsäure der Formel I



10

wobei

n 0 bis 10

X O oder NR⁵R¹ Wasserstoff oder MethylR², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ bis C₆-Alkyl

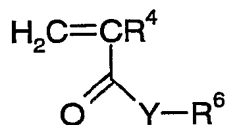
15

R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminooalkyl, Alkylarylaminooaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können

20

oder Salze davon oder Mischungen aus Säure und Salzen und

- ii) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer der Formel II



25

wobei

Y O oder NR⁵,R⁴ Wasserstoff oder Methyl,

R⁵, R⁶ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminooalkyl,

30

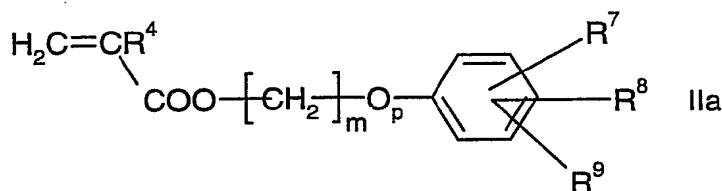
kyl, Alkylaryl aminoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten, und

5 c) optional weitere Zusatzstoffe.

2. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus

10 i) mindestens einer olefinisch ungesättigten Sulfonsäure der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Salzen davon oder Mischungen aus Säure und Salzen,

ii) mindestens einem (Meth)acrylat der Formel IIa



15

wobei

m 0 bis 4

p 0 oder 1

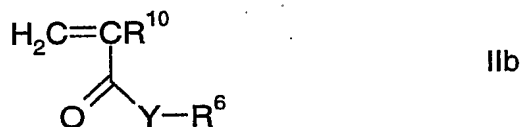
R⁴ Wasserstoff oder Methyl

20

R⁷, R⁸, R⁹ Wasserstoff, C₁ bis C₆-Alkyl, Halogen, Hydroxy, C₁ bis C₆-Alkoxy, wobei Alkyl und Alkoxy halogensubstituiert sein können bedeuten, und

25 iii) optional weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren der Formel IIb

25



wobei

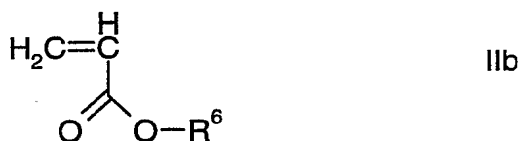
Y O oder NR⁵,

R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl,

30

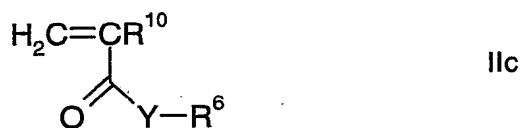
R⁵, R⁶ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Arylalkoxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylaryl aminoalkyl, Alkylaryl aminoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten.

3. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 oder 2 mit Phenoxyethylacrylat als Monomer ii.
4. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Monomer i) 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder ein Salz davon oder eine Mischung aus Säure und Salz davon ist.
5. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 oder 4, wobei mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer ii der Formel IIb entspricht,



wobei R^6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminoalkyl, Alkylarylaminoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeutet.

6. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus
- i) 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder Salzen davon oder einer Mischung aus Säure und Salz davon
- ii) Phenoxyethylacrylat
- iii) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer der Formel IIc



wobei Y O
 R^{10} Wasserstoff oder Methyl,
 R^5, R^6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Alkoxyaryl, Hydroxyalkyl, (Di)Alkylaminoalkyl, (Di)Alkylaminoaryl, (Di)Arylaminoalkyl, Alkylarylaminoalkyl, Alkylarylaminoaryl, wobei die Arylreste substituiert sein können, bedeuten.

7. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das mindestens eine statistische radikalische Copolymer aufgebaut ist aus
- 5 i) 2-Acrylamido-2-Methyl-1-propansulfonsäure oder Salzen davon oder einer Mischung aus Säure und Salz und
- ii) Phenoxyethylacrylat.
8. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei der Anteil der Sulfonsäure oder eines Salzes oder einer Mischung aus Säure und Salz an der Gesamtmasse des Copolymers 10 bis 90 Gewichtsprozent beträgt.
- 10 9. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei der Anteil der Sulfonsäure oder eines Salzes davon oder einer Mischung aus Säure und Salz an der Gesamtmasse des Copolymers 30 bis 70 Gewichtsprozent beträgt.
- 15 10. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.
- 20 11. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:4 bis 4:1 liegt.
- 25 12. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei das Verhältnis der Gewichtsanteile von Komponente a) zu Komponente b) im Bereich von 1:2 bis 2:1 liegt.
- 30 13. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei Komponente a) ein Pflanzenschutzwirkstoff ist.
14. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 13, wobei der mindestens eine Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Fungizide.
15. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 14, wobei der mindestens eine Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Strobilurine.
- 35 16. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 15, wobei der mindestens eine Wirkstoff Pyraclostrobin ist.
17. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 in fester Form.
- 40 18. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 in Form einer flüssigen Lösung, enthaltend gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

19. Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 in Form einer wässrigen Dispersion enthaltend gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
- 5 20. Wirkstoffformulierung nach Anspruch 19, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 1 Mikrometer beträgt.
- 10 21. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 19 oder 20, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 300 Nanometer beträgt.
- 15 22. Wirkstoffformulierung nach den Ansprüchen 19 bis 21, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 100 Nanometer beträgt.
- 20 23. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen dadurch gekennzeichnet, dass man die Wirkstoffformulierungen nach den Ansprüchen 1 bis 18, gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer Zusatzstoffe, mit einem wässrigen System in Kontakt bringt und in üblicher Weise dispergiert.
- 25 24. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffformulierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) sowie optional weitere Zusatzstoffe getrennt voneinander in gleichen oder verschiedenen organischen Lösungsmitteln löst und die Lösungen miteinander mischt
oder
eine gemeinsame Lösung der Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) sowie optional weiteren Zusatzstoffen herstellt, indem man eine der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorlegt, die weiteren Komponenten hinzufügt und löst und optional anschließend das Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.
- 30
- 35 25. Verfahren zur Herstellung einer Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente b) sowie optional weitere Zusatzstoffe in wässrige Lösung bringt, die Komponenten a) und gegebenenfalls c) sowie optional weitere Zusatzstoffe in einem oder mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln löst, die Lösungen der Komponenten miteinander mischt, und man durch Energieeintrag die Wirkstoffformulierung in dispergierter Form erhält und optional anschließend die Lösungsmittel in üblicher Weise weitestgehend entfernt.
- 40

26. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen oder Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge oder Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer wirksamen Menge einer Formulierung gemäß den Ansprüchen 13 bis 21 behandelt.
27. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, dass man die unerwünschten Pflanzen und/oder ihren Lebensraum mit einer herbizid wirksamen Menge einer Formulierung gemäß den Ansprüchen 13 bis 21 behandelt.
28. Wirkstoffformulierung enthaltend Pyraclostrobin, wobei der durch quasielastische Lichtstreuung bestimmte mittlere Teilchendurchmesser weniger als 1 Mikrometer, bevorzugt weniger als 300 Nanometer, besonders bevorzugt weniger als 100 Nanometer beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP2004/011797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/04 A01N25/30 A01N47/24
//(A01N47/24, 25:04, 25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|------------------------------------|
| X | US 4 512 969 A (CHEN ET AL) 23 April 1985 (1985-04-23) abstract | 1, 4, 5, 8-28 |
| X | EP 0 039 788 A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 18 November 1981 (1981-11-18) abstract example 20 | 1, 4, 8-14, 17-19, 23, 26 |
| X, P | WO 2004/000916 A2 (NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION) 31 December 2003 (2003-12-31) the whole document | 1, 4, 5, 8-12, 17-19, 23 |
| | -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

11/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molina de Alba, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No
PCT/EP2004/011797

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|--------------------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 750 899 A2 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 2 January 1997 (1997-01-02) abstract examples S1-S12, 4-9 ----- | 1, 4, 5, 8-12, 17-19, 23 |
| X | EP 0 446 636 A2 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 18 September 1991 (1991-09-18) example 33 ----- | 1, 4, 8, 10-12, 18, 19 |
| A | WO 01/18064 A1 (NALCO CHEMICAL COMPANY) 15 March 2001 (2001-03-15) examples 2-7, 9-12, 14-17, 20-40, 42-62; tables 1-5 ----- | 1-28 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP2004/011797

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| US 4512969 | A | 23-04-1985 | AU | 8482875 A | 24-03-1977 |
| | | | BE | 833512 A1 | 17-03-1976 |
| | | | BR | 7505957 A | 03-08-1976 |
| | | | CA | 1079432 A1 | 10-06-1980 |
| | | | CH | 616440 A5 | 31-03-1980 |
| | | | DE | 2541274 A1 | 01-04-1976 |
| | | | FR | 2285431 A1 | 16-04-1976 |
| | | | GB | 1504950 A | 22-03-1978 |
| | | | IT | 1044391 B | 20-03-1980 |
| | | | JP | 1203107 C | 25-04-1984 |
| | | | JP | 51059943 A | 25-05-1976 |
| | | | JP | 58035214 B | 01-08-1983 |
| | | | US | 4304769 A | 08-12-1981 |
| | | | US | 4199363 A | 22-04-1980 |
| EP 0039788 | A2 | 18-11-1981 | DE | 3017123 A1 | 05-11-1981 |
| | | | DE | 3022432 A1 | 07-01-1982 |
| | | | DE | 3039409 A1 | 19-05-1982 |
| | | | AT | 4766 T | 15-10-1983 |
| | | | AU | 538632 B2 | 23-08-1984 |
| | | | AU | 7001581 A | 03-12-1981 |
| | | | BR | 8102689 A | 26-01-1982 |
| | | | CA | 1171426 A1 | 24-07-1984 |
| | | | DE | 3161008 D1 | 03-11-1983 |
| | | | DK | 194181 A ,B, | 04-11-1981 |
| | | | ES | 8300003 A1 | 01-01-1983 |
| | | | GB | 2077740 A ,B | 23-12-1981 |
| | | | GR | 75196 A1 | 13-07-1984 |
| | | | HU | 184955 B | 28-11-1984 |
| | | | IE | 51149 B1 | 15-10-1986 |
| | | | IL | 62645 A | 30-04-1984 |
| | | | JP | 1725516 C | 19-01-1993 |
| | | | JP | 4013321 B | 09-03-1992 |
| | | | JP | 56169694 A | 26-12-1981 |
| | | | KE | 3432 A | 17-08-1984 |
| | | | MA | 19132 A1 | 31-12-1981 |
| | | | MY | 46986 A | 31-12-1986 |
| | | | PT | 72950 A ,B | 01-05-1981 |
| | | | US | 4409358 A | 11-10-1983 |
| | | | US | 4528185 A | 09-07-1985 |
| | | | ZA | 8102901 A | 26-05-1982 |
| | | | EG | 15323 A | 30-03-1987 |
| WO 2004000916 | A2 | 31-12-2003 | CA | 2469335 A1 | 31-12-2003 |
| | | | EP | 1481020 A2 | 01-12-2004 |
| | | | US | 2004258608 A1 | 23-12-2004 |
| EP 0750899 | A2 | 02-01-1997 | JP | 9020615 A | 21-01-1997 |
| | | | JP | 9040584 A | 10-02-1997 |
| | | | JP | 9136825 A | 27-05-1997 |
| | | | JP | 9136826 A | 27-05-1997 |
| | | | JP | 9141079 A | 03-06-1997 |
| | | | JP | 9141080 A | 03-06-1997 |
| | | | JP | 9141081 A | 03-06-1997 |
| EP 0446636 | A2 | 18-09-1991 | DE | 69120107 D1 | 18-07-1996 |
| | | | DE | 69120107 T2 | 27-02-1997 |
| | | | JP | 3046346 B2 | 29-05-2000 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP2004/011797

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0446636 | A2 | | JP 4182437 A | 30-06-1992 |
| | | | US 5344655 A | 06-09-1994 |
| | | | US 5455042 A | 03-10-1995 |
| | | | US 5254338 A | 19-10-1993 |
| WO 0118064 | A1 | 15-03-2001 | US 6265477 B1 | 24-07-2001 |
| | | | AU 7885600 A | 10-04-2001 |
| | | | BR 0013855 A | 16-07-2002 |
| | | | CA 2378850 A1 | 15-03-2001 |
| | | | EP 1218415 A1 | 03-07-2002 |
| | | | JP 2003508598 T | 04-03-2003 |
| | | | MX PA02001707 A | 06-08-2002 |
| | | | NO 20021131 A | 08-05-2002 |
| | | | NZ 517020 A | 24-12-2004 |
| | | | TW 593353 B | 21-06-2004 |
| | | | ZA 200200433 A | 18-03-2003 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. nationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011797

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/04 A01N25/30 A01N47/24
/(A01N47/24, 25:04, 25:30)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|------------------------------------|
| X | US 4 512 969 A (CHEN ET AL) 23. April 1985 (1985-04-23) Zusammenfassung ----- | 1, 4, 5, 8-28 |
| X | EP 0 039 788 A2 (BASF AKTIENGESellschaft) 18. November 1981 (1981-11-18) Zusammenfassung Beispiel 20 ----- | 1, 4, 8-14, 17-19, 23, 26 |
| X, P | WO 2004/000916 A2 (NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) das ganze Dokument ----- -/- | 1, 4, 5, 8-12, 17-19, 23 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, J

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|-----------------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 750 899 A2 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Zusammenfassung Beispiele S1-S12,4-9 ----- | 1,4,5, 8-12, 17-19,23 |
| X | EP 0 446 636 A2 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 18. September 1991 (1991-09-18) Beispiel 33 ----- | 1,4,8, 10-12, 18,19 |
| A | WO 01/18064 A1 (NALCO CHEMICAL COMPANY) 15. März 2001 (2001-03-15) Beispiele 2-7,9-12,14-17,20-40,42-62; Tabellen 1-5 ----- | 1-28 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011797

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4512969 | A | 23-04-1985 | AU 8482875 A | 24-03-1977 |
| | | | BE 833512 A1 | 17-03-1976 |
| | | | BR 7505957 A | 03-08-1976 |
| | | | CA 1079432 A1 | 10-06-1980 |
| | | | CH 616440 A5 | 31-03-1980 |
| | | | DE 2541274 A1 | 01-04-1976 |
| | | | FR 2285431 A1 | 16-04-1976 |
| | | | GB 1504950 A | 22-03-1978 |
| | | | IT 1044391 B | 20-03-1980 |
| | | | JP 1203107 C | 25-04-1984 |
| | | | JP 51059943 A | 25-05-1976 |
| | | | JP 58035214 B | 01-08-1983 |
| | | | US 4304769 A | 08-12-1981 |
| | | | US 4199363 A | 22-04-1980 |
| EP 0039788 | A2 | 18-11-1981 | DE 3017123 A1 | 05-11-1981 |
| | | | DE 3022432 A1 | 07-01-1982 |
| | | | DE 3039409 A1 | 19-05-1982 |
| | | | AT 4766 T | 15-10-1983 |
| | | | AU 538632 B2 | 23-08-1984 |
| | | | AU 7001581 A | 03-12-1981 |
| | | | BR 8102689 A | 26-01-1982 |
| | | | CA 1171426 A1 | 24-07-1984 |
| | | | DE 3161008 D1 | 03-11-1983 |
| | | | DK 194181 A , B, | 04-11-1981 |
| | | | ES 8300003 A1 | 01-01-1983 |
| | | | GB 2077740 A , B | 23-12-1981 |
| | | | GR 75196 A1 | 13-07-1984 |
| | | | HU 184955 B | 28-11-1984 |
| | | | IE 51149 B1 | 15-10-1986 |
| | | | IL 62645 A | 30-04-1984 |
| | | | JP 1725516 C | 19-01-1993 |
| | | | JP 4013321 B | 09-03-1992 |
| | | | JP 56169694 A | 26-12-1981 |
| | | | KE 3432 A | 17-08-1984 |
| | | | MA 19132 A1 | 31-12-1981 |
| | | | MY 46986 A | 31-12-1986 |
| | | | PT 72950 A , B | 01-05-1981 |
| | | | US 4409358 A | 11-10-1983 |
| | | | US 4528185 A | 09-07-1985 |
| | | | ZA 8102901 A | 26-05-1982 |
| | | | EG 15323 A | 30-03-1987 |
| WO 2004000916 | A2 | 31-12-2003 | CA 2469335 A1 | 31-12-2003 |
| | | | EP 1481020 A2 | 01-12-2004 |
| | | | US 2004258608 A1 | 23-12-2004 |
| EP 0750899 | A2 | 02-01-1997 | JP 9020615 A | 21-01-1997 |
| | | | JP 9040584 A | 10-02-1997 |
| | | | JP 9136825 A | 27-05-1997 |
| | | | JP 9136826 A | 27-05-1997 |
| | | | JP 9141079 A | 03-06-1997 |
| | | | JP 9141080 A | 03-06-1997 |
| | | | JP 9141081 A | 03-06-1997 |
| EP 0446636 | A2 | 18-09-1991 | DE 69120107 D1 | 18-07-1996 |
| | | | DE 69120107 T2 | 27-02-1997 |
| | | | JP 3046346 B2 | 29-05-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011797

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| EP 0446636 | A2 | | JP | 4182437 A | 30-06-1992 |
| | | | US | 5344655 A | 06-09-1994 |
| | | | US | 5455042 A | 03-10-1995 |
| | | | US | 5254338 A | 19-10-1993 |
| <hr/> | | | | | |
| WO 0118064 | A1 | 15-03-2001 | US | 6265477 B1 | 24-07-2001 |
| | | | AU | 7885600 A | 10-04-2001 |
| | | | BR | 0013855 A | 16-07-2002 |
| | | | CA | 2378850 A1 | 15-03-2001 |
| | | | EP | 1218415 A1 | 03-07-2002 |
| | | | JP | 2003508598 T | 04-03-2003 |
| | | | MX | PA02001707 A | 06-08-2002 |
| | | | NO | 20021131 A | 08-05-2002 |
| | | | NZ | 517020 A | 24-12-2004 |
| | | | TW | 593353 B | 21-06-2004 |
| ZA | 200200433 A | 18-03-2003 | | | |
| <hr/> | | | | | |